

⑫ 公開特許公報(A) 平3-9325

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 02 F 1/137

識別記号

5 2 0

庁内整理番号

8806-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液晶性高分子の配向方法

⑮ 特 願 平1-143596

⑯ 出 願 平1(1989)6月6日

⑰ 発 明 者	滝 口 康 之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	飯 田 重 樹	神奈川県川崎市中原区小杉町2-228
⑲ 発 明 者	豊 岡 武 裕	神奈川県横浜市中区本牧元町58-179
⑳ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉑ 出 願 人	日 本 石 油 株 式 会 社	東京都港区西新橋1丁目3番12号
㉒ 代 理 人	弁 理 士 池 浦 敏 明	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

液晶性高分子の配向方法

2. 特許請求の範囲

(1) 延伸高分子フィルム上にサーモトロピック液晶性を示す高分子化合物の溶液を塗布し乾燥させた後、この液晶性高分子が液晶相を呈する温度で熱処理を行なうことを特徴とする液晶性高分子の配向方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液晶性高分子の配向方法に関し、詳しくは、光の制御機能を有し、光エレクトロニクス等の分野で好適に用いられる高度に配向された液晶性高分子の製造方法に関する。

〔従来技術〕

液晶材料をデバイスとして利用するためには、一般には、液晶を一定の配列に並べてやる(配向)必要があるが、この分子配向は、電場、磁場、せん断力あるいは界面などの外場の影響により変化

する。そして、この配向変化に由来する光制御機能を利用して、各種オプトエレクトロニクス用途への応用展開がなされている。

液晶には高分子のものと低分子のものとに大別されるが、前者(高分子液晶)の場合、液晶の配向状態を固定化することによって、これらの機能を固定化した状態で用いられるところに大きな特徴があり、後者の低分子液晶とは異なった領域での応用が図られている。例えば、低分子液晶用配向膜(特開昭61-42618号公報に記載)、非線形光学素子(特開昭62-201419号公報に記載)、円偏光フィルター及びノッチフィルター(特開昭60-191203号公報に記載)、光メモリー(特開昭62-66890号公報に記載)などへの応用があげられ、これらを実施するには、所望の分子配向を高度に制御する必要がある。

ところで、低分子液晶の配向状態を配向膜を用いて制御する方法は確立されており、ツイステッドネマティック型あるいはスーパーツイステッドネマティック型液晶ディスプレイの基本技術にな

っている。ところが、高分子液晶の配向状態を制御する手法は、ある限られた領域内では、ネマチック、スメクチック又はコレステリックのいずれのタイプであっても、低分子液晶以上のオーダーパラメーターをもって配向する技術(例えば、ずり応力のような外力を与える方法;電場や磁場の外力を与える方法など)が知られているものの、これらの方法によったのでは大面積の配向制御が不可能であったり、水平配向は行なえたにしても面内の一軸配向は制御できない等の不都合を有している。即ち、高分子液晶の配向を高度に制御し、かつ、それを固定化する技術は確立しているとはいえないのが実情である。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は基板に対して平行でしかもドメイン分割もなく、基板に平行な面内で一様な方向に配向した液晶性高分子薄膜の製造方法の提供を目的とするものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明の液晶性高分子の配向方法は、延伸高分

ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、アセチルセルロース、ポリビニルアルコールなどがあげられる。これら延伸高分子フィルムの延伸倍率は、プラスチックの材質に依存するため、一概にいえないが、一般的には1.5-5、好ましくは2-4である。また、延伸は一軸延伸及び二軸偏延伸のいずれかが好ましく、より好ましくは一軸延伸である。これら延伸プラスチックフィルムの厚さも特に限定されないが、生産性の観点から、5 $\mu$ m以上好ましくは20-300 $\mu$ mの範囲のものである。なお、こうした延伸プラスチックフィルムは液晶性高分子を配向させる温度において十分な機械的強度をもつ必要があり、また、必要に応じてこれら延伸プラスチックフィルムは他のフィルムと積層されていてもかまわない。

一方、ここで用いられる液晶性高分子は、サー

モトロピック面にサーモトロピック液晶性を示す高分子化合物の被膜(高分子化合物の塗布被膜)を密着させた後、この液晶性高分子が液晶相を呈する温度で熱処理を行なうことを特徴としている。

ちなみに、本発明者らは高分子液晶の配向を高度に制御できる手段について多くの研究、検討を行なってきたが、ある種の液晶性高分子は特に配向膜を付加する必要がなく、一定の条件下において、延伸プラスチックフィルムの延伸方向にそって配向することを確めた。本発明方法は、これによりなされたものであるが、いまだ、何故そうした手段によって液晶性高分子の配向膜が得られるかについての詳細な説明はなされていない。

以下に、本発明の方法をさらに詳細に説明すると、本発明方法は延伸プラスチックフィルム上に液晶性高分子膜を塗布等の方法で形成後、この液晶性高分子が液晶相を呈する温度範囲に保持し配向を完結させるようにしている。

ここで用いられる延伸プラスチックフィルムの代表例としては、ポリエチレンテレフタレート、

モトロピック性を示すものであればよく、これの被膜を延伸プラスチックフィルム上に塗布するには、液晶性高分子が流動性を持つガラス転移点以上の温度で直接塗布する方法、または、液晶性高分子を溶媒に溶解させ溶液として塗布する方法があるが、膜厚の均一性の点で後者が特に有利である。

液晶性高分子溶液調製用の溶媒としては、用いる液晶性高分子の種類、重合度などによっても異なるが、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素;これらハロゲン化炭化水素とフェノール、*o*-クロロフェノール、クレゾールなどフェノール系溶媒との混合溶媒;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキドなどの非プロトン性極性溶媒;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒などが適宜選択される。なお、溶媒は液晶性高分子を溶解させることは勿論であるが、延伸プラスチックフ

フィルムを溶解させないものを選ぶことが必要である。

液晶性高分子溶液の濃度は、塗布方法、液晶性高分子の粘性などにより異なるが、5-50重量%の範囲で使用され、好ましくは10-30重量%の範囲で使用される。塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、グラビアコート法、ディッピング法などが採用できる。塗布後、溶媒を乾燥により除去し、所定温度で所定時間熱処理して、モノドメインな液晶配向を完成させる。

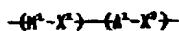
本発明方法を行なう際には、液晶性高分子被膜の片面のみを延伸高分子フィルムと接触させて、配向させる方法が採られるのが望ましい。両面を延伸高分子フィルムの両面に液晶性高分子被膜を接触させたり、他の配向処理を施した基板と延伸高分子フィルムとに接触させたりすることも考えられるが、そうする高分子液晶特有の高粘性のため、分子の十分な配列（配向）が行なわれにくい。

液晶性高分子を配列させるときの温度は、液晶性高分子のガラス転移点以上の温度である。配向

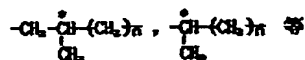
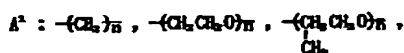
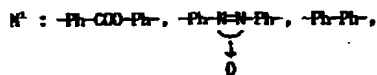
膜の界面効果による配向を助ける意味でポリマーの粘性は低い方が良く、徒がって、温度は高い方が好ましいが、あまり高いとコストの増大と作業性の悪化を招き好ましくない。また、液晶性高分子の種類によっては、ネマティック相より高温部に等方相を有するが、この温度域で熱処理しても均一な配向の得られないことが多い。このように、熱処理温度は、液晶性高分子のガラス転移点以上であることが必要であるとともに、等方相への転移点以下であることが好ましく、一般的には、50℃-300℃の範囲が好ましい。液晶性高分子の相との関連では、この処理温度において、液晶性高分子はネマティック相またはコレステリック相であることが好ましく、スメクティック相では高い粘性のため均一な配向は得られにくい。

高分子プラスチックフィルム上で液晶状態において十分な配向を得るための必要な時間は、ポリマーの組成、分子量によって異なり一概にはいえないが、10秒から2時間の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となる。

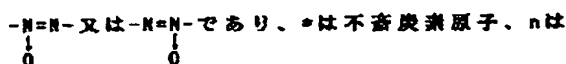
本発明方法で対象とされる液晶性高分子はサーモトロピック性を示すものであるが、具体的には、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリエーテルなど主鎖に液晶性残基を有する主鎖型液晶性高分子



$R^1, R^2$ :  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{O}-$  等

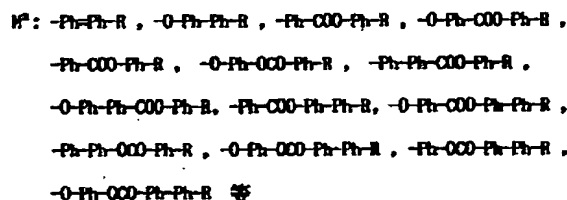
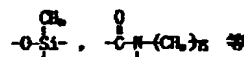
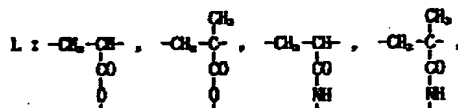


(但し、Phはフェニレン基、 $-\text{N}-\text{N}-$ は



は0-18の整数を表わす。)

及び、下記構造式



(但し、Rはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基であり、nは0-18の整数を表わす。)

を有するビニル系高分子、ポリシロキサン等が代

表例としてあげられる。

この液晶状態で配向した液晶性高分子膜は、ガラス転移点以下の温度に冷却することにより、配向状態を固定化することができる。

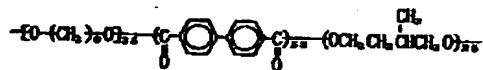
冷却速度は特に制限されず、加熱雰囲気からガラス転移点以下の雰囲気に移すだけで良い。

液晶性高分子の膜厚は、100 $\mu$ m以下の範囲が好ましく、特に50 $\mu$ m以下であることがより好ましい。100 $\mu$ m以上であると、均一な配向を得るのが困難となる。

本発明になる液晶性高分子薄膜付基板を室温付近で用い、かつ、液晶性高分子の最大の特徴である配向固定化—すなわち液晶状態の配向状態をガラス転移点以下に冷却することにより固定化する—を行なって用いる場合、液晶性高分子のガラス転移点は、30℃以上であることが好ましく、特に50℃以上であることが好ましい。ガラス転移点が30℃より低い場合には、室温付近で使用すると、固定化された液晶構造が変化する場合があり、好ましくない。

#### 実施例1

厚さ約100 $\mu$ mの東レ社製一軸延伸ポリエステルフィルム(商品名:ルミラーU20)上に下記式



(ガラス転移温度44℃  
ネマティック $\leftrightarrow$ 等方相液体転移温度150℃)

で表わされるネマティック相を有する液晶性高分子(ラセミ体)の20重量%テトラクロロエタン溶液をスピンコート法により塗布し、70℃で乾燥して、膜厚約4 $\mu$ mの被膜を形成した。この試料を130℃で30分熱処理を行なった。この試料は、全面(10cm $\times$ 10cm)にわたって透明均一で、ディスクリネーション等配向欠陥はみられなかった。また、同様に作製した2cm $\times$ 2cmの微小試料片をメトラー社製ホットステージFP82を用い、130℃に保ったままクロスニコル下の偏光顕微鏡観察を行なったところ、基板延伸軸と偏光板通過軸または吸収軸が一致したところで暗視野が得られ、液晶高分子が基

本発明方法においては、用途によっては、前記液晶性高分子に光学活性基を導入したり、光学活性基をもつ液晶性高分子、低分子液晶又は非液晶性物質などを添加して、コレステリック相を呈するようにすることもできる。このような用途としては、円偏光フィルター、ノッチフィルター、コレステリック相の選択反射を利用した光メモリー、などがある。この場合、基板(高分子プラスチックフィルム)に接する液晶性高分子の分子は、その高分子プラスチックフィルムの延伸軸方向に平行に配向し、また、厚み方向に液晶性高分子のピッチに対応したねじれ構造をとるようになる。

以上のようにして得られた配向した液晶性高分子膜は、そのまま用いられてもよいし、保護のために透明プラスチックの保護層が置けられてもよい。また、偏光板などの他の光学素子と組み合わせた形で使用されてもかまわない。

#### (実施例)

次に実施例を示すが、本発明方法は、これら限定されないのはいうまでもないことである。

板延伸軸と平行に配向していることが確認された。

また、この得られた試料を室温にまで冷却したところ、液晶相とほぼ同等の配向が固定されていることが同じく偏光顕微鏡観察から確認された。

#### 実施例2

厚さ約25 $\mu$ mの延伸ポリエーテルエーテルケトンフィルム(三井東圧社製 TALPA 2000)を基板として用いたほかは、実施例1と同様に、液晶性高分子被膜を形成した。得られた液晶性高分子は、実施例1と同様に、すぐれた配向性を示した。

#### 実施例3

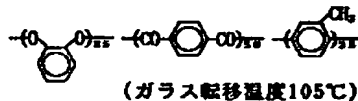
実施例1の液晶性高分子に、同じ構造で光学活性な液晶性高分子を5重量%添加した液晶性高分子の20重量%のテトラクロロエタン溶液を用いたほかは、実施例1と同様にして配向した液晶性高分子を作製した。

このものは、液晶状態で透明、均一で無欠陥であり、偏光解析の結果、基板上では、基板の延伸方向に平行に配向し、厚み方向に約150°ねじれたコレステリックブラナー構造をとっていることが

確認された。また、この得られた液晶性高分子を室温に冷却しても上記構造はほぼ維持されているのが認められた。

#### 実施例4

液晶性高分子として下記式



で表わされるネマティック相を有する液晶性高分子を用い、これを1,1,2,2-テトラクロロエタンに溶解して15重量%溶液を調製した。

実施例2と同様にポリエーテルエーテルケトンフィルムを基板として、この上に上記溶液をスピコート法で塗布したのち70℃で乾燥した。

続いて、この試料を空気恒温槽中で180℃で5分間熱処理した。この試料は透明、均一で、ディスクリネーション等配向欠陥はまったくみられなかった。

試料を室温に冷却し配向固定化を行なったところ、膜厚は約1.1μmであり完全透明で平滑なフィルムであった。

このフィルムをクロスニコルにした偏光顕微鏡で観察したところ、基板のラビング方向と偏光板の透過軸が一致したところで、暗視野が観察され、欠陥はまったく観察されなかった。  
〔発明の効果〕

本発明によれば、延伸高分子フィルムと液晶性高分子溶液の塗工膜との積層体を加熱し冷却するだけで、液晶性高分子の水平でかつ方向性の制御された被膜が得られるため、製造手段が簡単で生産性の高いものである。また、得られた配向した液晶性高分子膜は、均一、透明で、モノドメインの極めてすぐれた光学的性質を持ったものであり、更には、コレステリック液晶性高分子を用いることによりねじれ構造を付与することも可能である。このような特性を活せば、光学フィルター、メモリー媒体、非線形光学素子の分野できわめて工業的価値の高いものとなる。

特許出願人 株式会社 リ コ ー (ほか1名)  
代理人 弁理士 池浦敏明 (ほか1名)

### 手続補正書

平成2年 8 月 14日

特許庁長官 植松 敏 殿

#### 1. 事件の表示

平成1年特許願第143596号

#### 2. 発明の名称

液晶性高分子の配向方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
名称 (674) 株式会社 リ コ ー (ほか1名)  
代表者 浜田 広

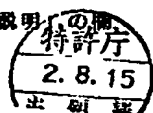
#### 4. 代理人 〒151

住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号  
第一西館ビル113号  
氏名 (7450) 弁理士 池浦敏明  
電話 (370) 2533 番

#### 5. 補正命令の日付 自 発

#### 6. 補正により増加する請求項の数 0

#### 7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄



#### 8. 補正の内容

本願明細書中において以下のとおり補正を行います。

(1) 第10頁下から第9行の「-Ph-Ph-R」を、「-Ph-Ph-R」に訂正します。

(2) 第15頁第6行の構造式

